

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—67265

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 213/50
A 01 N 43/40

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7138—4C
7215—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月16日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 5-ピリジルシクロヘキセノン誘導体、その
製造方法及び選択的除草剤

⑮ 特 願 昭57—176802

⑯ 出 願 昭57(1982)10月7日

⑰ 発 明 者 岩滝功
南足柄市三竹619—76

⑱ 発 明 者 中山章
小田原市小八幡2—11—22

⑲ 発 明 者 帰山稔
小田原市中里279

⑳ 発 明 者 石川尚雄
小田原市曾我原176—8

㉑ 発 明 者 保坂秀夫
神奈川県中郡大磯町東小磯952

㉒ 発 明 者 小原健一
静岡県榛原郡榛原町静波1631—
2

㉓ 出 願 人 日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

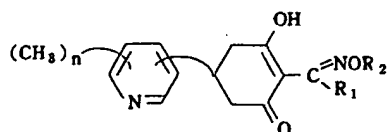
明 細 書

1. 発明の名称

5-ピリジルシクロヘキセノン誘導体、その
製造方法及び選択的除草剤

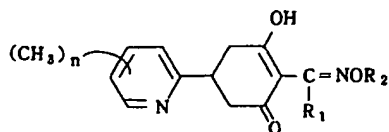
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、R₁はC₁～₃の低級アルキル基をR₂は、
C₁～₃の低級アルキル基又はアリル基をnは0又
は1を示す。)で表わされる化合物及びその金属
塩。

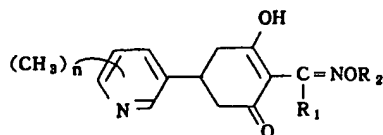
(2) 一般式



で表わされる特許請求の範囲第1項記載の化合物

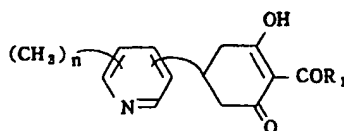
及びその金属塩。

(3) 一般式



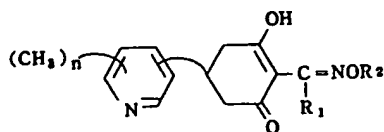
で表わされる特許請求の範囲第1項記載の化合物
及びその金属塩。

(4) 一般式



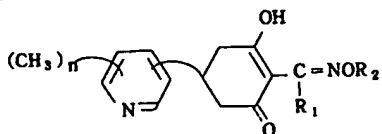
(式中、R₁はC₁～₃の低級アルキル基をnは
0又は1を示す。)で表わされる化合物と一般式
R₂ONH₂

(式中、R₂はC₁～₃の低級アルキル基又はアリル
基を示す。)で表わされる化合物とを反応させる
ことを特徴とする一般式



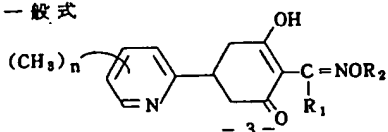
(式中、 R_1 、 R_2 及び n は前記と同一の意味を示す。)
で表わされる化合物の製造方法

(5) 一般式



(式中、 R_1 は $C_1 \sim 3$ の低級アルキル基を、 R_2 は $C_1 \sim 3$ の低級アルキル基又はアリル基を n は 0 又は 1 を示す。) で表わされる化合物及び又はその金属塩を有効成分として含有することを特徴とする選択的除草剤。

(6) 一般式



は 1 を示す。) で表わされる化合物及びその金属塩、それらの製造方法及び該化合物類を有効成分として含有する選択的除草剤である。

本発明に係る化合物に類似のシクロヘキサノ誘導体は既にイネ科雑草に対して優れた殺草効果を有することが知られている。(特開昭 51-13749、13756、13750等)

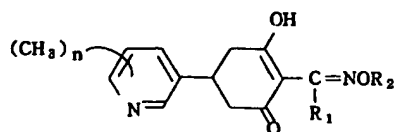
本発明者らはシクロヘキサノ誘導体のイネ科植物に対する選択性に注目し、種々研究を重ねたところ 2-[(1-エトキシイミノ)プロピル]-5-(置換-フェニル)-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキサノ-1-オンが小麦に対し、被害が比較的軽いことを見出した。(Advances in Pesticide Science Part 2 235 (1979))。

しかしながら、これら化合物は雑草や小麦の萌芽後間もない時期の処理では比較的高い選択性を示すが、雑草の生育が進むにつれて、効果が不十分となり高薬量が必要となる。

本発明者らは選択性と効力の向上を目的として更に研究を重ねた結果、5位がビリジル基で置換

で表わされる化合物及びその金属塩を有効成分として含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項記載の選択的除草剤。

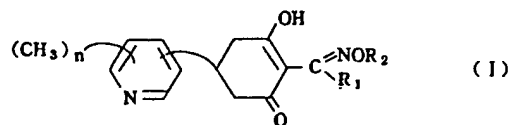
(7) 一般式



で表わされる化合物及びその金属塩を有効成分として含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項記載の選択的除草剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な化合物、製造方法及びその使用に関し、詳しくは一般式

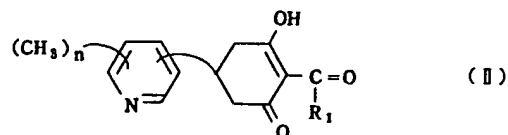


(式中、 R_1 は $C_1 \sim 3$ の低級アルキル基を、 R_2 は $C_1 \sim 3$ の低級アルキル基又はアリル基を、 n は 0 又

- 4 -

された本発明化合物が、小麦に対し前記公知化合物と同等の選択性を有し、更にメヒシバ、エンバク等のイネ科雑草に対し、大巾に効力が向上していることを見出した。又、本発明化合物は小麦に対しても高い選択性を示す。本発明化合物のうち、ビリジル基がメチル基で置換されている化合物は特に小麦、大麦等に対する選択性が優れている。無置換のビリジル基である化合物は、イネ科雑草に対する効力が優れている。

本発明化合物の製造にあたっては一般式



(式中、 R_1 及び n は前記と同一の意味を示す。) で表わされる化合物と一般式 R_2ONH_2 (III)

(式中、 R_2 は前記と同一の意味を示す。) で表わされるオキシアミン類とを不活性溶媒中で反応させる。

反応温度は、室温から使用する溶媒の沸点まで

の温度、好ましくは室温もしくは穏やかな加熱条件下で行われる。反応溶媒としてはアルコール、エーテル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等一般の不活性溶媒が用いられる。30分～数時間の反応後、必要ならば溶媒を置き換えて、アルカリ抽出し、アルカリ脂を塩酸酸性にして、析出した結晶を分離して本発明化合物を得る。

本発明化合物の金属塩の製造にあたっては、水又は、アセトン、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒中で、前記一般式(I)で表わされる化合物と、カセイソーダ又はカセイカリなどのカセイアルカリとを混和、必要ならば加熱して反応させることによりナトリウム塩又はカリウム塩を得る。次いで、該ナトリウム塩又はカリウム塩と、目的とする金属の塩類とを同様にして反応させることにより目的の金属塩を得ることができる。金属塩は多くの場合、上述の溶媒中で沈澱又は結晶として析出する。

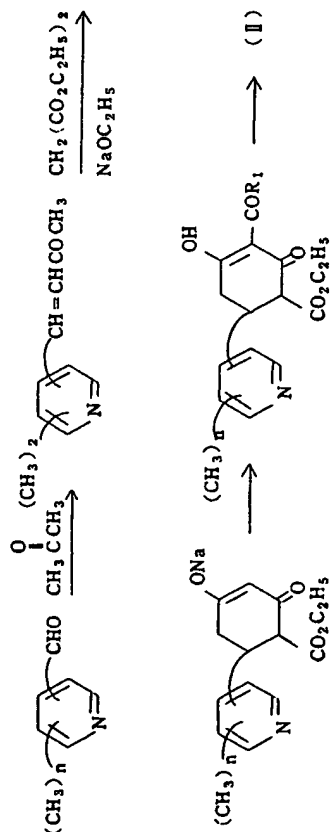
前記一般式(I)で表わされる化合物と金属塩を形成する金属の塩類としては、Ca、Mg、Ba、Ni、Mn、

Co、Zn、Fe、Ag、Na、K等の1価、2価又は3価の金属の塩類、たとえば塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の水又は前記有機溶媒に可溶な金属塩類が使用される。

なお、 Ca^{2+} 塩は前記一般式(I)で表わされる化合物と水酸化カルシウムを反応させることによって得ることができる。

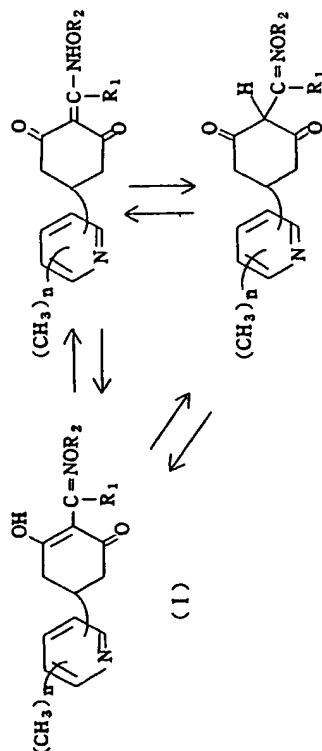
このようにして製造された本発明金属塩のあるものは高温時に一部化学変化または分解を起こして明確な融点を示さないものであるが、原料および生成物の赤外線スペクトルにおいて吸収帯の移行あるいは吸収強度の変化により金属塩の生成を知ることができる。すなわち一般式(I)で表わされる原料化合物は波数 1655 、 1605cm^{-1} にカルボニル基の吸収を示すのに対して金属塩はこれより長波長側にその吸収を示す。

前記一般式(II)で表わされる化合物は新規化合物であり、例えば下記反応式に示す方法により製造することができる。



- 9 -

前記一般式(I)で表わされる本発明化合物は下記に示す可変構造をとりうるものである。



- 10 -

以下に実施例を挙げて本発明の製造方法について更に詳細に説明する。

実施例 1

2-〔1-(エトキシイミノ)プロピル〕-3-ヒドロキシ-5-(4-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン：(化合物番号1) 3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-5-(4-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン(2.5g)をメタノール(20ml)に溶解し、室温でエトキシアミン(1g)を加えた。一夜放置後反応液を氷水に注いでクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧で溜去して2.2gの薄黄色油状の目的物が得られた。 n_D^{19} 1.5705

実施例 2

2-〔1-(エトキシイミノ)プロピル〕-3-ヒドロキシ-5-(2-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン：(化合物番号4) 3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-5-(2-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン(2.5g)をテ

-11-

3-ヒドロキシ-5-(5-メチル-2-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン：(化合物番号6) 2-ブチリル-3-ヒドロキシ-5-(5-メチル-2-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン(2.7g)をメタノール(20ml)に溶解し、室温でアリロキシアミン(1.1g)を加えた。一夜放置後反応液を氷水に注いでクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧で溜去して2.4gの目的物の白色結晶が得られた。mp 53-54℃

第1表に本発明化合物の代表例を示す。

トラヒドロフラン(20ml)に溶解し、室温でエトキシアミン(1g)を加えた。一夜放置後反応液を氷水に注いでクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧で溜去して1.9gの薄黄色油状の目的物が得られた。 n_D^{22} 1.5650

実施例 3

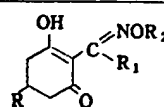

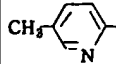

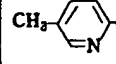

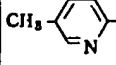
2-〔1-(エトキシイミノ)プロピル〕-3-ヒドロキシ-5-(3-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン：(化合物番号7) 3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-5-(3-ピリジル)-2-シクロヘキセン-1-オン(2.5g)をメタノール(20ml)に溶解し、室温でエトキシアミン(1g)を加えた。一夜放置後反応液を氷水に注いでクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧で溜去して2.1gの目的物の白色結晶が得られた。mp 75-76℃

実施例 4

2-〔1-(アリロキシイミノ)ブチル〕-

-12-

第 1 表

化合物番号				物理定数 (): 融点℃
	R	R ₁	R ₂	
1		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n_D^{19} 1.5705
2		'	'	(66~68)
3	'	'	CH ₂ CH=CH ₂	$n_D^{23.5}$ 1.5622
4		'	C ₂ H ₅	n_D^{22} 1.5650
5		C ₃ H ₇	'	(85~86)
6	'	'	CH ₂ CH=CH ₂	(53~54)
7		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(75~76)
8		C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂ (Na塩)	(194~195) 分解
9	'	'	C ₂ H ₅ (Na塩)	(210~210.5) 分解

-14-

本発明除草剤は、前記一般式(I)で示される化合物の1又は2以上を有効成分として含有し、通常の農薬と同様の形態を有する。即ち、有効成分化合物は一般に適当な量を担体と混合して水和剤、水溶剤、乳剤、フロアブル剤等の形に製剤して使用される。固体担体としてはタルク、ホワイトカーボン、ペントナイト、クレイ、ケイソウ土等が挙げられ、液体担体としては、水、アルコール、ベンゼン、キシレン、クロシン、鉱油、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド等が用いられる。これらの製剤において、均一且つ安定な形態をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。

本発明除草剤における有効成分濃度は前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものであるが、例えば、水和剤においては5～80%、好ましくは30～60%：水溶剤においては70～95%、好ましくは80～90%：乳剤においては5～70%、好ましくは20～40%：フロアブルにおいては10～70%、好ましくは20～5

-15-

スルフォンアミド系除草剤等が挙げられる。

次に本発明除草剤に関する製剤例を若干示すが有効成分化合物、添加物及び添加割合は本実施例にのみ限定されることなく広い範囲で変更可能である。

実施例5 水和剤

化合物番号 2	50部
ホワイトカーボン	12部
ケイソウ土	30部
アルキル硫酸ソーダ	8部

以上を均一に混合、微細に粉砕して、有効成分50%の水和剤を得た。

実施例6 水溶剤

化合物番号 9	90部
ジアルキルスルフォサキシネート	10部

以上を均一に混合、微細に粉砕して有効成分90%の水溶剤を得た。

実施例7 乳剤

化合物番号 7	20部
キシレン	40部

-17-

0%の濃度が用いられる。

この様にして得られた水和剤、水溶剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液或いは乳濁液として、フロアブル剤はそのまま又は水で所定濃度に希釈して懸濁液として雑草の発芽前又は発芽後に処理される。実際に本発明除草剤を適用するにあたっては10アール当り有効成分5%以上の適当量が施用される。

また本発明除草剤は公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生長調整剤等と混合して使用することもできる。特に除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させまた省力化をもたらすのみならず、両薬剤の相乗作用による一層高い効果も期待できる。本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としては、アトラジン剤、ターブトリン剤等のトリアジン系除草剤、イブロン剤、トリブニル剤等の尿素系除草剤、ペンタゾン剤等の複素環系除草剤、2,4-D.MCPP等のフェノキシアルカンカルボン酸系除草剤、アイオキシニル等のベンゾニトリル系除草剤及びグリーン等の

-16-

ジメチルホルムアミド	30部
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	10部

以上を混合、溶解して有効成分20%の乳剤を得た。

実施例8 フロアブル剤

化合物番号 8	30部
オイル(サンオイル社製)	60部
リグニンスルホン酸ソーダ	10部

以上を均一に混合して有効成分30%のフロアブル剤を得た。

次に本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

試験例1

100cm²ポットに土壌を充填し、表層に野性エンバクとメヒシバを別々に播種し、温室内で生育させた。各植物が約4～5葉期になった時点で各供試化合物の乳剤を水で希釈して調整した所定濃度の薬液(この場合800、400ppm)を100ml/10aの割合で各植物の葉部に噴霧処理し、温室内に静置した。

薬剤処理後28日目に各植物の生育状況を下記

-18-

の基準に従って観察で行ない、第2表に示す結果を得た。

調査基準 指数	損傷率 %
0 :	0
2 :	20 ~ 29
4 :	40 ~ 49
6 :	60 ~ 69
8 :	80 ~ 89
10 :	100

また1、3、5、7、9の数値は各々0と2、2と4、4と6、6と8、8と10の中間の値を示す。

供試化合物	有効成分 g/10a	植物生育状況	
		野性エンバク	メヒシバ
1	80	10	10
	40	8	7
2	80	10	10
	40	10	10
3	80	10	10
	40	10	9
4	80	10	10
	40	10	10
5	80	10	10
	40	10	9
6	80	10	10
	40	9	9
7	80	10	10
	40	10	10

-19-

供試化合物	有効成分 g/10a	植物生育状況	
		野性エンバク	メヒシバ
8	80	10	10
	40	9	8
9	80	10	10
	40	10	10
対照化合物 A	80	10	9
	40	6	5
対照化合物 B	80	9	8
	40	5	5
対照化合物 C	80	4	5
	40	1	3
対照化合物 D	80	10	10
	40	7	8

対照化合物

A : 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピ
ル] - 3 - ハイドロキシ - 5 - (4 -

-21-

-20-

メチルフェニル) - 2 - シクロヘキセ
ン - 1 - オン

B : 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピ
ル] - 3 - ハイドロキシ - 5 - フェニ
ル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン

C : 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピ
ル] - 3 - ハイドロキシ - 5 - (2 -
フリル) - 2 - シクロヘキセン - 1 -
オン

D : 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピ
ル] - 3 - ハイドロキシ - 5 - (2 -
チエニル) - 2 - シクロヘキセン - 1
- オン

試験例 2

1000 ml ポットに土壌を充填し、表層に野性エンバクと小麦を別々に播種し、温室内で生育させた。植物が3～5葉期になった時点で各供試化合物の乳剤を水で希釈して調整した所定濃度の漿液（この場合500、250 ppm）を1000 g/10aの割合で各植物の茎葉部に噴霧処理し、温室内に

-22-

静置した。

薬剤処理後28日目に各植物の生育状況を試験例1と同様な基準で調査し、その結果を第3表に示した。

第 3 表

供試化合物	有効成分 g/10a	植物生育状況	
		野性エンバク	小 麦
2	50	10	2
	25	10	1
3	50	10	3
	25	10	2
5	50	10	3
	25	10	2
6	50	10	4
	25	9	1
8	50	10	3
	25	10	1
9	50	10	2
	25	10	1
対照化合物 A	50	10	2
	25	6	1

対照化合物 A : 試験例 1 と同じ

出願人：日本曹達株式会社

代理人：伊藤 隆之

岡：横山 吉 英

-24-